

Polymergemische für gedruckte Polymerelektronik-Schaltungen

5 Kunststoffe (Polymere) sind als Isolatoren bekannt. Es gibt  
aber auch einige bemerkenswerte Polymere mit leitenden und  
sogar halbleitenden Eigenschaften. Alle drei Eigenschaften  
zusammen genommen ermöglichen die Herstellung voll  
funktionierender integrierter Schaltungen aus Polymeren. Der  
10 Reiz der Polymerelektronik liegt in ihrer einfachen  
Herstellbarkeit, weil die Polymere aus der Lösung zu  
Schichten abscheidbar sind. Das heißt, dass insbesondere  
kostengünstige Drucktechniken einsetzbar sind, mit denen die  
einzelnen strukturierten Schichten integrierter Schaltungen  
15 hergestellt werden können. Jedes Druckverfahren stellt jedoch  
spezielle Anforderungen an die zu verdruckenden Stoffe, also  
hier die Polymerlösungen. Selten stimmen die Eigenschaften  
der Polymerlösungen von vorneherein mit den drucktechnischen  
Anforderungen überein. So ist beispielsweise die Viskosität  
20 der Polymerlösungen für die meisten Druckverfahren erheblich  
zu niedrig. Das trifft besonders auf polymeres  
Halbleitermaterial zu.

Aus Nalwa H. S. (Herausgeber): "Organic Conductive Molecules  
25 and Polymers", Band 2, 1997, Seiten 334 bis 335 ist eine  
Tintenstrahltechnik zum Drucken niederviskosen  
Halbleitermaterials bekannt. Tintenstrahldruck wird aber für  
die Massenproduktion am wenigsten favorisiert.

30 Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde,  
halbleitende Polymere Standard-Druckverfahren zugänglich zu  
machen.

Dieser Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen  
35 angegebenen Erfindungen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen  
ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Dementsprechend enthält ein Polymergemisch, insbesondere eine Polymerlösung, ein oder mehrere halbleitende Polymere und ein oder mehrere nicht-halbleitende, also isolierende und/oder leitende, Polymere.

5

Als halbleitendes Polymer hat sich Polythiophen, insbesondere Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als besonders vorteilhaft herausgestellt. Möglich ist aber auch der Einsatz von Polyfluoren oder Polythienylenvinyliden sowie einer Mischung  
10 zweier oder dreier der genannten halbleitenden Polymere.

Als nicht-halbleitende Polymere haben sich Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Cymel und Polyisobutyl (PIB) oder Mischungen daraus als besonders geeignet herausgestellt.

15

Um eine Polymerlösung zu ergeben, können im Polymergemisch auch noch Lösungsmittel vorhanden sein, insbesondere Chloroform, Toluol, Ketone, Dioxan und/oder Heptan.

20 Daneben kann das Polymergemisch leitende Polymere, Oligomere, leitende Moleküle und/oder halbleitende Moleküle (Monomere, „small molecules“, insbesondere Pentacen und/oder C60), Partikel sowie sonstige nichtlösliche Materialien enthalten bzw. aus einer Auswahl der genannten Stoffe und eventuell  
25 üblichen Zusatzstoffen bestehen.

Durch die genannte Vermischung von halbleitenden und nicht-halbleitenden Polymeren lässt sich die gewünschte Viskosität der Polymerlösung einstellen. Vorzugsweise wird eine  
30 Viskosität von mehr als 8 mPas eingestellt, insbesondere mehr als 80 mPas. Dadurch ist die Polymerlösung für den Sieb- bzw. Tampondruck und weitere Standarddruckverfahren geeignet.

Ein Polymergemisch der beschriebenen Art kann bevorzugt in  
35 einem Druckverfahren, insbesondere in einem Sieb-, Flexo-, Offset-, Tief- und/oder Tampondruckverfahren, verwendet werden.

Durch ein Polymergemisch der beschriebenen Art lässt sich eine Doppelschicht herstellen, die in ihrer ersten Schicht ein oder mehrere halbleitende Polymere enthält und in ihrer  
5 zweiten Schicht ein oder mehrere nicht-halbleitende Polymere.

Dies kann beispielsweise in einem Verfahren zur Herstellung der Doppelschicht geschehen, bei dem ein Polymergemisch der beschriebenen Art verwendet wird, das sich beim Abscheiden  
10 aus der Lösung entmischt und dadurch die Doppelschicht bildet.

Mit einem Polymergemisch der beschriebenen Art lässt sich eine gedruckte elektronische Schaltung herstellen, wobei bei  
15 der Herstellung halbleitende Polymerstrukturen im Sieb- und/oder Tampondruck erstellt werden können. Alternativ oder ergänzend lässt sich das Polymergemisch auch allgemein zur Herstellung von elektrischen Bauelementen einsetzen, beispielsweise für organische Transistoren, Dioden,  
20 Kondensatoren, Widerstände, Leuchtdioden, Fotovoltaikzellen, Fotodetektoren, Anzeige-Elemente etc.

Bevorzugte Ausgestaltungen des Druckverfahrens, der Doppelschicht, des Verfahrens zur Herstellung der  
25 Doppelschicht und der elektronischen Schaltung ergeben sich aus den bevorzugten Ausgestaltungen des Polymergemisches und umgekehrt.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus  
30 der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Dabei zeigt:

Figur 1 die Kennlinie eines organischen Feldeffekt-  
Transistors mit einer halbleitenden Schicht, die rein  
35 aus halbleitendem Polymer besteht;

Figur 2 die Kennlinie eines organischen Feldeffekt-Transistors mit einer halbleitenden Schicht, die aus nicht-halbleitendem Polymer und halbleitendem Polymer im Gewichtsverhältnis 1:3 besteht;

5

Figur 3 die Kennlinie eines organischen Feldeffekt-Transistors mit einer halbleitenden Schicht, die aus nicht-halbleitendem und halbleitendem Polymer im Gewichtsverhältnis 1:1 besteht.

10

Es wird vorgeschlagen, die funktionalen, also halbleitenden, Polymere mit anderen Polymeren zu mischen, um auf diese Weise eine Anpassung an einen weiten Bereich drucktechnischer Anforderungen zu erzielen. Die Mischung von Polymeren (Polymerblends) ist ein gebräuchliches Verfahren zur Erzielung bestimmter Eigenschaftskombinationen. Jedoch sind im Fall der Halbleiterpolymere solche Mischungen noch nicht angedacht worden. Würde man sich eine solche Mischung theoretisch vorstellen, so würde man für Halbleiterpolymere durch Zugabe anderer Materialien ein nahezu vollständiges Verschwinden der halbleitenden Eigenschaften erwarten. Eigene Versuche zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist.

Es wurde Polythiophen, als halbleitendes Polymer, mit Polystyrol und Polymethylmethacrylat gemischt. Es zeigt sich, dass auch in dem gemischten Polymersystem die Halbleiterfunktion noch erhalten ist. Gleichzeitig besitzt die entsprechende Polymerlösung eine erhöhte Viskosität, was sie besser druckfähig macht.

30

Die Ursache, warum die halbleitenden Eigenschaften so gut erhalten bleiben, ist nicht genau bekannt, aber zwei Argumente lassen dies möglich erscheinen. Einmal ist Polyanilin ein leitfähiges Polymer. Ebenso wie Polythiophen gehört es zur Klasse der konjugierten Polymere. In Polymergemischen behält es seine leitende Funktion in hohem Grade, wie dies in Speakman S. P. et al.: "Organic

35

Electronics 2 (2)", 2001, Seiten 65 bis 73 beschrieben ist. Was hier für Polyanilin gilt, kann anscheinend auch für Polythiophen herangezogen werden. Zum zweiten ist es ein bekanntes Phänomen, dass Polymergemische nach dem Abscheiden aus der Lösung zur Entmischung neigen. Dies ist beispielsweise in Garbassi F. et al.: "Polymer Surfaces", 1998, Seiten 289 bis 300 beschrieben. Das Polymersystem minimiert seine Gesamtenergie dadurch, dass das Material mit der niedrigeren Oberflächenenergie die oberste Schicht bildet.

In unserem Fall entstehen zwei Schichten, von denen die erste im Wesentlichen aus dem beigemischten Polymer (PS oder PMMA) besteht. Die zweite Schicht ist eine nahezu reine Polythiophenschicht. Sie verleiht dem System die Halbleitereigenschaft. Was hier am Beispiel des Polythiophens gezeigt ist, ist auch mit anderen halbleitenden Polymeren möglich, beispielsweise Polyfluoren und Polythienylenvinylen.

Die Figuren 1 bis 3 zeigen die Kennlinien von drei organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Polystyrol (PS) und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) in der halbleitenden Schicht. In Figur 1 ist das Verhältnis von PS zu P3HT 0:100, in Figur 2 ist das Verhältnis von PS zu P3HT 25:75 und in Figur 3 ist das Verhältnis von PS zu P3HT 50:50. Die Schichtdicken sind zum besseren Vergleich unverändert.

Die OFETs mit PS und P3HT, deren Kennlinien in den Figuren 2 und 3 dargestellt ist, funktionieren ebenso gut wie der OFET mit P3HT, dessen Kennlinien in Figur 1 dargestellt sind, nur dass der Strom mit zunehmenden PS-Anteil abnimmt. Da aber der OFF-Strom stärker abnimmt als der ON-Strom, verbessert sich sogar der Transistorkennwert des ON-/OFF-Verhältnisses.

Ein weiteres getestetes Ausführungsbeispiel ist das System P3HT und Polyisobutyl (PIB). P3HT hat bei maximaler

Löslichkeitsmenge von 2,5 % Polymerfeststoff in Chloroform eine Viskosität von 2 mPas. Durch Zugabe von PIB gelöst in Heptan kann die Viskosität je nach Mischungsverhältnis auf Werte bis zu 100 mPas erhöht werden. Das erfüllt die

- 5 Anforderungen von Siebdruck, bei dem die Viskosität größer oder gleich 10 mPas sein muss, und von Tampondruck, bei dem die Viskosität größer gleich 100 mPas sein muss. In Versuchen sind auch mit diesem Halbleitergemisch funktionstüchtige OFETs hergestellt worden.

10

Durch die Erfindung werden die Eigenschaften verschiedener Polymere miteinander kombiniert. Beispielsweise bringt Polythiophen die halbleitende Eigenschaft und Polystyrol die höhere Viskosität in der Polymerlösung. Das Polythiophen  
15 allein in Lösung wäre aufgrund der zu niedrigen Viskosität schlecht druckbar, während die Zugabe von Polystyrol der Lösung höhere Viskosität verleiht, was sie besser druckbar macht. Weitere Vorteile sind für den Fall der oben erwähnten Entmischung zu sehen. Sie betreffen die nach dem Verdampfen  
20 des Lösungsmittels zurückbleibende feste Doppelschicht, beispielsweise von Isolator und Halbleiter. Im Einzelnen sind es folgende Vorteile:

- Einsparung eines Arbeitsschritts durch simultane Erzeugung  
25 beider Schichten,
- Erzeugung einer extrem dünnen Halbleiterschicht, was durch direktes Drucken lediglich der Halbleiterlösung nicht möglich ist,
- perfekte Verbindung (Haftung) beider Schichten  
30 untereinander,
- die Schichten liegen exakt passgenau aufeinander, insbesondere in gedruckten Strukturen (Self-Alignment),
- die Lösungsmittelkompatibilität spielt keine Rolle, das heißt, es gibt kein Anlösen der unteren Schicht beim  
35 Aufbringen der oberen Schicht,
- es ist zu erwarten, dass die spezielle Art der Schichtbildung durch Entmischung einen positiven Einfluss

auf die Schichtqualität hat, beispielsweise in der Art niedriger Defektdichte und hoher struktureller Ordnung der (konjugierten) Polymere.

Patentansprüche

1. Polymergemisch enthaltend

- ein oder mehrere halbleitende Polymere,
- 5 - ein oder mehrere nicht-halbleitende Polymere.

2. Polymergemisch nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

- 10 dass das halbleitende Polymer/die halbleitenden Polymere  
Polythiophen, Polyfluoren oder/und Polythienylenvinyl  
ist/sind.

3. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

- 15 dass das nicht-halbleitende Polymer/die nicht-halbleitenden  
Polymere Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Cymel oder/und  
Polyisobutyl ist/sind.

4. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass es Lösungsmittel enthält, insbesondere Chloroform,  
Toluol, Ketone, Dioxan und/oder Heptan.

5. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass es kleiner Moleküle als Polymere enthält, insbesondere  
Oligomere, leitende Moleküle und/oder halbleitende Moleküle

6. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass es aus den genannten Stoffen und üblichen Zusatzstoffen  
besteht.

7. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

35 dadurch gekennzeichnet,

dass es eine Viskosität von mehr als 8 mPas aufweist,  
insbesondere mehr als 80 mPas.



8. Druckverfahren, insbesondere Sieb-, Flexo-, Offset-, Tief- und/oder Tampondruckverfahren, bei dem ein Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche verwendet wird.

5

9. Doppelschicht enthaltend

- in ihrer einen Schicht ein oder mehrere halbleitende Polymere,

- in ihrer anderen Schicht ein oder mehrere nicht-

10 halbleitende Polymere.

10. Verfahren zur Herstellung einer Doppelschicht nach Anspruch 9,

bei dem ein Polymergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7

15 verwendet wird.

11. Elektronisches Bauelement, insbesondere Schaltung, das mit einem Polymergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt ist und/oder eine Doppelschicht nach Anspruch 9

20 aufweist.

Zusammenfassung

Polymergemische für gedruckte Polymerelektronik-Schaltungen

- 5 Um die Viskosität halbleitender Polymere in Lösung zu erhöhen, werden diese mit nicht-halbleitenden Polymeren gemischt.

FIG 1

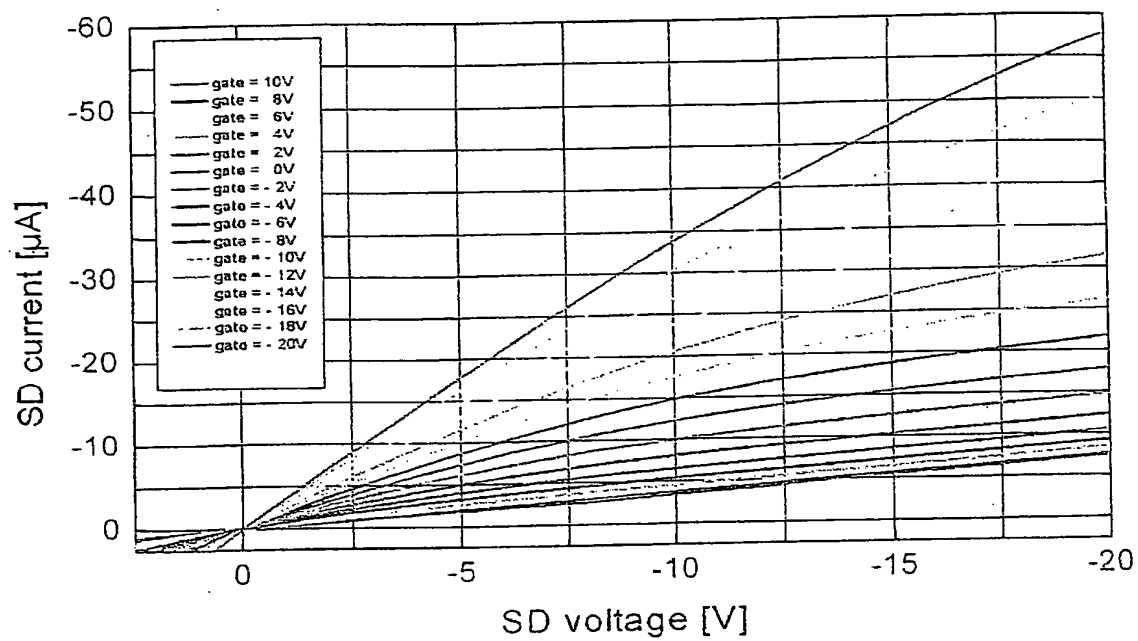


FIG 2

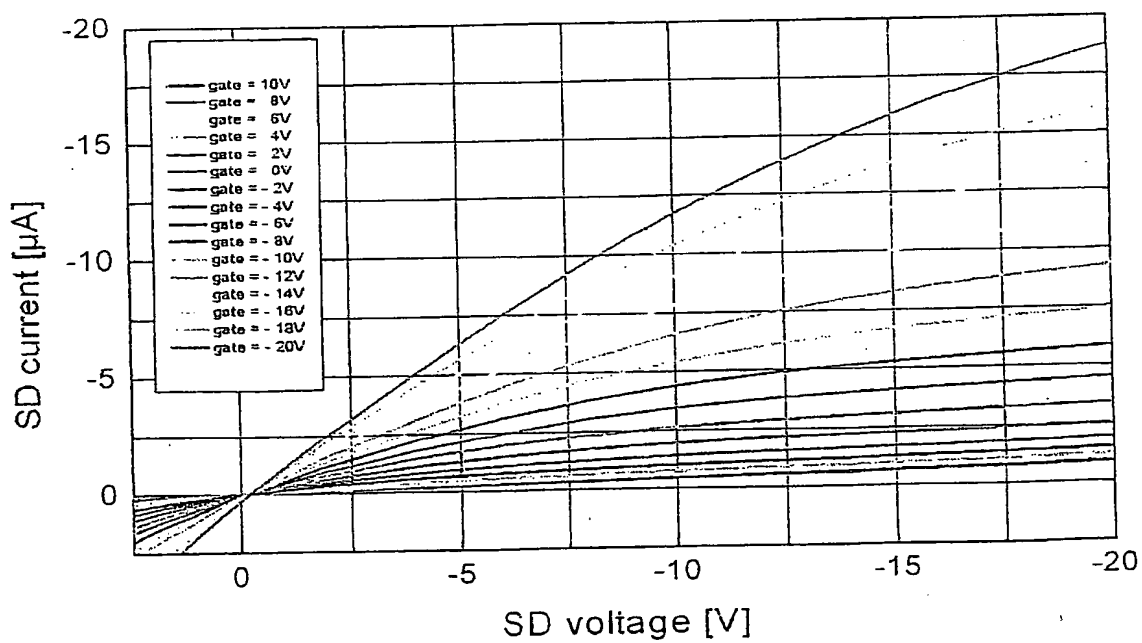
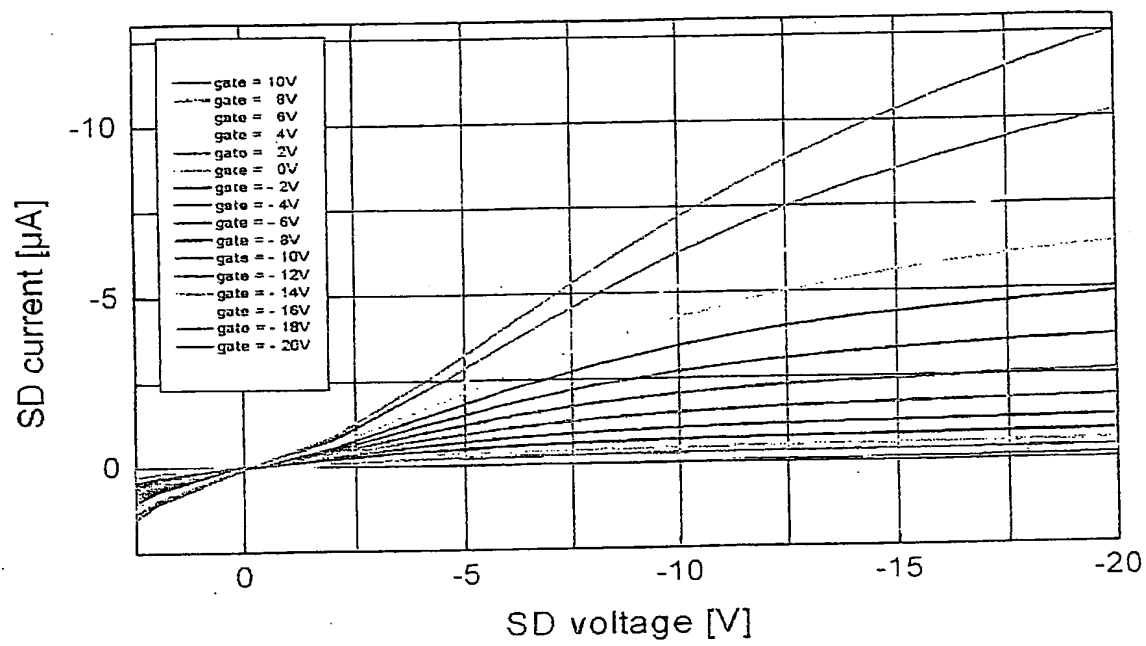


FIG 3



PCT/DE2004/001930

T/46364WO

Patentansprüche

12. Juli 2005

1. Polymergemisch, wobei das Polymergemisch halbleitende Eigenschaften hat und im Polymergemisch
  - ein oder mehrere halbleitende Polymere,
  - ein oder mehrere nicht-halbleitende Polymereenthalten sind.
2. Polymergemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das halbleitende Polymer/die halbleitenden Polymere Polythiophen, Polyfluoren oder/und Polythienylenvinyl ist/sind.
3. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-halbleitende Polymer/die nicht-halbleitenden Polymere Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Cymel oder/und Polyisobutyl ist/sind.
4. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Lösungsmittel enthält, insbesondere Chloroform, Toluol, Ketone, Dioxan und/oder Heptan.
5. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Moleküle enthält, die kleiner als Polymere sind, insbesondere Oligomere, leitende Moleküle und/oder halbleitende Moleküle.
6. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es aus den genannten Stoffen und üblichen Zusatzstoffen besteht.

7. Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Viskosität von mehr als 8mPas, insbesondere von mehr als 80 mPas aufweist.

~~8. Druckverfahren zur Herstellung einer Doppelschicht, insbesondere Sieb-, Flexo-, Offset-, Tief- und/oder Tampondruckverfahren, bei dem ein Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche verwendet wird.~~

9. Druckverfahren zur Herstellung einer halbleitenden Doppelschicht, wobei die Doppelschicht

- in ihrer einen Schicht ein oder mehrere halbleitende Polymere,
- in ihrer anderen Schicht ein oder mehrere nicht-halbleitende Polymere enthält.

10. Druckverfahren zur Herstellung einer Doppelschicht nach Anspruch 9, bei dem ein Polymergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet wird.

11. Elektronisches Bauelement, insbesondere Schaltung, das mit einem Polymergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt ist und/oder eine Doppelschicht nach Anspruch 9 aufweist.

10-10-2005

10. OKT. 2005 18:17

PATENTANW. LOUIS POEHLAU LOHRENTZ

DE0401930

NR. 3547 S. 4/4

# Druckexemplar

PCT/DE2004/001930

Patentansprüche 8 bis 10

T/46364WO/NZ-sn

10. Oktober 2005

8. Druckverfahren zur Herstellung einer halbleitenden Doppelschicht, nach einem bekannten Verfahren wie dem Sieb-, Flexo-, Offset-, Tief- und/oder Tampondruckverfahren, wobei als Druckmedium ein Polymergemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche verwendet wird.

9. Druckverfahren zur Herstellung einer halbleitenden Doppelschicht, nach einem bekannten Verfahren wie dem Sieb-, Flexo-, Offset-, Tief- und/oder Tampondruckverfahren, wobei die durch das Drucken des Druckmediums erzeugte Doppelschicht

- in ihrer einen Schicht ein oder mehrere halbleitende Polymere,
- in ihrer anderen Schicht ein oder mehrere nicht-halbleitende Polymere

enthält.

10. Druckverfahren zur Herstellung einer Doppelschicht nach Anspruch 9, bei dem ein Polymergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet wird.